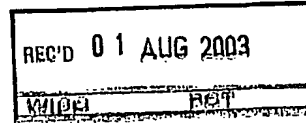


10/516621

Reg'd PCT/JP 03 DEC 004  
PCT/JP03/07389

11.06.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年   6 月 1 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 1 7 4 8 1 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 2 - 1 7 4 8 1 4 ]

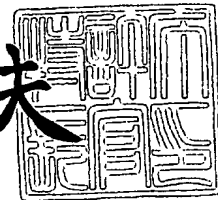
出 願 人      東洋化成工業株式会社  
Applicant(s):      トヨタ自動車株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年   7 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 6 6 8 0

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 27202JP

【提出日】 平成14年 6月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/26

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市曾根町 2 9 0 0 番地 東洋化成工業株式会  
社化成成品研究所内

【氏名】 津禰鹿 多津男

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市曾根町 2 9 0 0 番地 東洋化成工業株式会  
社化成成品研究所内

【氏名】 増田 敬文

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市曾根町 2 9 0 0 番地 東洋化成工業株式会  
社化成成品研究所内

【氏名】 前川 昭二

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 波多野 和宏

【特許出願人】

【識別番号】 000222554

【氏名又は名称】 東洋化成工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100065215  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三枝 英二  
【電話番号】 06-6203-0941

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100076510  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 掛樋 悠路

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100086427  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小原 健志

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090066  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中川 博司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094101  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 館 泰光

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099988  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 斎藤 健治

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105821  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706717

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性樹脂分散組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸変性塩素化ポリオレフィンを塩基性物質で中和し、水に分散させてなる水性樹脂分散組成物。

【請求項 2】 酸変性塩素化ポリオレフィンが、ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも 1 種に対し、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも 1 種を 0.1～10 重量%グラフト共重合してなることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有率が 15～35 重量%である請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 酸変性塩素化ポリオレフィンの重量平均分子量が 10000～150000 である請求項 1～3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】 酸変性塩素化ポリオレフィンをエーテル系溶剤に溶解させ、これに塩基性物質を加えて中和した後に、水を加えて分散させ、次いでエーテル系溶剤を除去することを特徴とする水性樹脂分散組成物の製造方法。

【請求項 6】 酸変性塩素化ポリオレフィンが、ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも 1 種に対し、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも 1 種を 0.1～10 重量%グラフト共重合してなることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有率が 15～35 重量%である請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】 酸変性塩素化ポリオレフィンの重量平均分子量が 10000～150000 である請求項 5～7 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂に対するプライマー等として使用される水性樹脂分散組成物およびその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は、優れた性質を持ち安価であることから、自動車部品等に多量に使用されている。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は結晶性で表面は無極性のため、塗装や接着が困難であるという問題を有する。

## 【0003】

このため、ポリオレフィン系樹脂の塗装や接着には、塩素化ポリオレフィン類が使用されている。しかしながら、塩素化ポリオレフィン類はトルエンやキシレン等の有機溶剤を使って溶解するため、環境面や衛生面に深刻な影響を与えている。

## 【0004】

これを改善するため、塩素化ポリオレフィン類の水性化が盛んに試みられている。ところが、従来の塩素化ポリオレフィン類の水性樹脂組成物は製造時に乳化剤を使用するため、有機溶剤等を留去する濃縮時に発泡して工程に長時間を要したり、組成物から得られたフィルム中に乳化剤が残存してフィルムの耐水性を低下させたりするという問題を有している。さらに、乳化剤にはノニルフェニルエーテル系のものが多く使用されており、これは生分解過程でノニルフェノールを生成するが、このノニルフェノールは内分泌かく乱物質として生体に影響を及ぼす可能性がある。

## 【0005】

本発明の目的は、上記のような従来技術の問題を解決し得て、乳化剤を使用せずに塩素化ポリオレフィン類の水性樹脂分散組成物を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、種々検討を重ねた結果、エーテル系溶剤と塩基性物質を用いることにより、乳化剤を使用しなくても、酸変性塩素化ポリオレフィンを水に分散できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

すなわち、本発明は、下記に示す通りの水性樹脂分散組成物およびその製造方法を提供するものである。

- 項 1. 酸変性塩素化ポリオレフィンを塩基性物質で中和し、水に分散させてなる水性樹脂分散組成物。
- 項 2. 酸変性塩素化ポリオレフィンが、ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも 1 種に対し、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも 1 種を 0.1～10 重量% グラフト共重合してなることを特徴とする項 1 に記載の組成物。
- 項 3. 酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有率が 15～35 重量% である項 1 または 2 に記載の組成物。
- 項 4. 酸変性塩素化ポリオレフィンの重量平均分子量が 10000～150000 である項 1～3 のいずれかに記載の組成物。
- 項 5. 酸変性塩素化ポリオレフィンをエーテル系溶剤に溶解させ、これに塩基性物質を加えて中和した後に、水を加えて分散させ、次いでエーテル系溶剤を除去することを特徴とする水性樹脂分散組成物の製造方法。
- 項 6. 酸変性塩素化ポリオレフィンが、ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも 1 種に対し、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも 1 種を 0.1～10 重量% グラフト共重合してなることを特徴とする項 5 に記載の方法。
- 項 7. 酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有率が 15～35 重量% である項 5 または 6 に記載の方法。
- 項 8. 酸変性塩素化ポリオレフィンの重量平均分子量が 10000～150000 である項 5～7 のいずれかに記載の方法。

【0008】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の水性樹脂分散組成物を製造するには、酸変性塩素化ポリオレフィンをエーテル系溶剤に溶解させ、これに塩基性物質を加えて中和した後に、水を加えて分散させ、次いでエーテル系溶剤を除去する。

【0009】

原料の酸変性塩素化ポリオレフィンとしては、例えば、ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合して酸変性ポリオレフィンを得た後に、この酸変性ポリオレフィンを塩素化して得られるものを用いることができる。

#### 【0010】

ここで、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とは、プロピレンを主体としてこれに $\alpha$ -オレフィンを共重合したものである。 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどを1種または数種用いることができる。これらの中では、エチレン、1-ブテンが好ましい。プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のプロピレン成分と $\alpha$ -オレフィン成分との比率には特に制限はないが、プロピレン成分が50モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。

#### 【0011】

ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種にグラフト共重合する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸およびこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも酸無水物が好ましく、無水マレイン酸、無水イタコン酸がより好ましい。グラフト共重合する量は、0.1~10重量%が好ましく、1~5重量%がより好ましい。

#### 【0012】

ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合する方法としては、溶液法や熔融法などの公知の方法が挙げられる。

#### 【0013】

溶液法としては、例えば次のように行う。すなわち、ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種を、トルエン等の芳香族系有機溶媒に100~180℃で溶解させた後、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボ



ン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種を添加し、さらにラジカル発生剤を一括または分割で添加して反応させる。

#### 【0014】

熔融法としては、例えば次のように行う。すなわち、ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種を、融点以上に加熱溶解した後、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種とラジカル発生剤を添加して反応させる。

#### 【0015】

ラジカル発生剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド等が挙げられ、反応温度と分解温度によって選定することができる。

#### 【0016】

次に、上記方法で得られた酸変性ポリオレフィンを塩素化して、酸変性塩素化ポリオレフィンを得る。

#### 【0017】

この塩素化は、例えば、塩素系溶媒中に酸変性ポリオレフィンを溶解し、ラジカル発生剤の存在下または不存在下で、塩素含有率が15～35重量%になるまで塩素ガスを吹き込んで行うことができる。塩素系溶媒としては、例えば、テトラクロロエチレン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム等が挙げられる。

#### 【0018】

酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は、15～35重量%であるのが好ましい。15重量%未満だと、溶解状態が悪くて水への分散が行えない場合がある。35重量%を超えると、凝集力が弱くなり密着性が劣る場合がある。より好ましい塩素含有率は、17～27重量%である。

#### 【0019】

酸変性塩素化ポリオレフィンの重量平均分子量は、10000～150000であるのが好ましい。10000未満だと、凝集力が弱くなり密着性が劣る場合がある。150000を超えると、溶解状態が悪くて水への分散が行えない場合

がある。より好ましい重量平均分子量は、30000～100000である。なお、重量平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定することができる。

#### 【0020】

本発明の水性樹脂分散組成物を製造するには、酸変性塩素化ポリオレフィンをエーテル系溶剤に溶解させ、これに塩基性物質を加えて中和した後に、水を加えて分散させ、次いでエーテル系溶剤を除去すればよい。

#### 【0021】

これを、工程ごとに説明する。

#### 【0022】

まず、酸変性塩素化ポリオレフィンをエーテル系溶剤に溶解させる。エーテル系溶剤としては、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられ、これらを1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。好ましいエーテル系溶剤は、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノプロピルエーテルである。酸変性塩素化ポリオレフィンとエーテル系溶剤との重量比は、60：40～10：90が好ましく、40：60～10：90がより好ましい。溶解させる際の温度は特に制限されないが、50～65℃程度が好ましい。

#### 【0023】

次に、上記で得られた酸変性塩素化ポリオレフィン溶液に、塩基性物質を加えて中和する。塩基性物質としては、モルホリン；アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアミン等が挙げられ、これらを1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。好ましい塩基性物質は、ジメチルエタノールアミンである。塩基性物質の使用量は、酸変性塩素化ポリオレフィンのカルボキシル基に対して、1～2.5化学当量であるのが好ましく、1.5～2.5化学当量であるのがより好ましい。

#### 【0024】

次に、中和した酸変性塩素化ポリオレフィン溶液に、水を加えてW/O型の分散体を形成させ、続いて水を加えながらこれをO/W型に転相させる。加える水の温度は特に制限されないが、50～70℃程度が好ましい。また、加える水の量も特に制限されないが、酸変性塩素化ポリオレフィンに対して2～6倍重量であるのが好ましく、3～5倍重量であるのがより好ましい。この際に、分散体における酸変性塩素化ポリオレフィンとエーテル系溶剤との重量比が40:60～10:90の範囲になるように、水とともにエーテル系溶剤を加えてもよい。転相後の分散体の組成（重量比）は、酸変性塩素化ポリオレフィン：エーテル系溶剤：塩基性物質：水＝1:0.4～3.5:0.07～0.25:4～9であるのが好ましい。

#### 【0025】

次に、転相後の分散体からエーテル系溶剤を除去して、本発明の水性樹脂分散組成物を得る。エーテル系溶剤を除去するには、減圧で留去すればよい。留去する際の減圧度は特に制限されないが、90～95KPa程度の減圧度が好ましい。この際、水の一部も留去される。減圧蒸留によりエーテル系溶剤と一部の水を留去した後の水性樹脂分散組成物の組成（重量比）は、酸変性塩素化ポリオレフィン：塩基性物質：水＝1:0.06～0.33:1.5～4であるのが好ましい。なお、必要に応じて追加量の水を添加することができる。

#### 【0026】

本発明の水性樹脂分散組成物は、そのままでも顔料を混合して使用してもよく、また他の水性樹脂を混合してもよい。

#### 【0027】

本発明の水性樹脂分散組成物は、ポリオレフィン系樹脂に対する密着性に優れているので、塗装や接着の際のプライマーや、塗料および接着剤の用途に有用である。

#### 【0028】

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0029】

## 実施例 1

酸変性塩素化ポリオレフィン（プロピレン成分が94.5モル%のプロピレン-エチレン共重合体、無水マレイン酸のグラフト量：2.0重量%、塩素含有率：21.1重量%、重量平均分子量：51000）30gおよびテトラヒドロフラン70gを攪拌機付きフラスコに入れ、65℃に加熱して溶解させた。次いで、ジメチルエタノールアミン0.94g（2化学当量）を添加し、温度を65℃に保ちながら、60℃の水を少量ずつ滴下した。水を100g加えてW/O型からO/W型の分散体に転相させた後、93KPaの減圧度でテトラヒドロフランを1時間で留去し、乳白色の分散体（水性樹脂分散組成物）を得た。この分散体の固形分濃度は30重量%であった。また、この分散体は、1週間放置後も分離が認められなかった。

## 【0030】

## 実施例 2

酸変性塩素化ポリオレフィン（プロピレン成分が97.5モル%のプロピレン-エチレン共重合体、無水マレイン酸のグラフト量：1.2重量%、塩素含有率：20.1重量%、重量平均分子量：85000）30g、およびテトラヒドロフラン56gとプロピレングリコールモノプロピルエーテル14gを攪拌機付きフラスコに入れ、65℃に加熱して溶解させた。次いで、ジメチルエタノールアミン0.56g（2化学当量）を添加し、温度を65℃に保ちながら、60℃の水を少量ずつ滴下した。水を100g加えてW/O型からO/W型の分散体に転相させた後、92KPaの減圧度でテトラヒドロフランとプロピレングリコールモノプロピルエーテルを1.5時間で留去し、乳白色の分散体（水性樹脂分散組成物）を得た。この分散体の固形分濃度は30重量%であった。また、この分散体は、1週間放置後も分離が認められなかった。

## 【0031】

## 比較例 1

酸変性塩素化ポリオレフィン（プロピレン成分が94.5モル%のプロピレン-エチレン共重合体、無水マレイン酸のグラフト量：2.0重量%、塩素含有率

: 21. 1重量%、重量平均分子量: 51000) 30 g およびテトラヒドロフラン 70 g を攪拌機付きフラスコに入れ、65℃に加熱して溶解させた。次いで、ノニオン性乳化剤 6 g を加えて攪拌し、さらにジメチルエタノールアミン 0.94 g (2化学当量) を添加した。温度を 65℃に保ちながら、60℃の水を少量ずつ滴下した。水を 100 g 加えて W/O 型から O/W 型の分散体に転相させた後、93 KPa の減圧度でテトラヒドロフランを 2.5 時間で留去し、乳白色の分散体 (水性樹脂分散組成物) を得た。この分散体の固形分濃度は 31 重量%であった。また、この分散体は、1 週間放置後も分離が認められなかった。

#### 【0032】

実施例 1、2 および比較例 1 で得られた水性樹脂分散組成物について、密着性、耐ガソリン性および耐水性の評価を、以下の方法で行った。

#### 【0033】

密着性: 固形分濃度 30 重量%の水性樹脂分散組成物をポリプロピレン板に塗装し、80℃で 10 分間乾燥した後、二液ウレタン塗料を塗装し、90℃で 20 分間乾燥した。この塗装片の塗面にカッターナイフで切り目を入れて、1 mm 間隔で 100 個の碁盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて 180° の方向に 10 回引き剥がした。10 回剥離しても変化の無かった場合を 10 点とした。

#### 【0034】

耐ガソリン性: 上記と同様にして塗装片を作製し、20℃のレギュラーガソリンに塗装片を 2 時間浸漬させた。塗膜表面に変化が無かった場合を良好、塗膜表面に剥離が生じた場合を不良とした。

#### 【0035】

耐水性: 上記と同様にして塗装片を作製し、40℃の温水に塗装片を 10 日間浸漬させた。塗膜表面に変化が無かった場合を良好、塗膜表面にブリストアが生じた場合を不良とした。

#### 【0036】

評価結果を表 1 に示す。

#### 【0037】

[表 1]

表 1			
	密着性	耐ガソリン性	耐水性
実施例 1	10 点	良好	良好
実施例 2	10 点	良好	良好
比較例 1	10 点	良好	不良

## 【0038】

## 【発明の効果】

本発明の水性樹脂分散組成物は、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂に対する密着性、耐ガソリン性、耐水性に優れている。

## 【0039】

本発明の製造方法によれば、乳化剤を使用せずに塩素化ポリオレフィン類の水性樹脂分散組成物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乳化剤を使用せずに塩素化ポリオレフィン類の水性樹脂分散組成物を提供する。

【解決手段】 酸変性塩素化ポリオレフィンを塩基性物質で中和し、水に分散させてなる水性樹脂分散組成物；ならびに、酸変性塩素化ポリオレフィンをエーテル系溶剤に溶解させ、これに塩基性物質を加えて中和した後に、水を加えて分散させ、次いでエーテル系溶剤を除去することを特徴とする水性樹脂分散組成物の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-174814

出願人履歴情報

識別番号

[000222554]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

東洋化成工業株式会社



特願 2002-174814

出願人履歴情報

識別番号

[000003207]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1990年 8月27日

新規登録

住所  
氏名

愛知県豊田市トヨタ町1番地  
トヨタ自動車株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**